

POLYARYLENE SULFIDE RESIN COMPOSITION

Patent number: JP59152953
Publication date: 1984-08-31
Inventor: TSUMATOU TERUO; ASAI KUNIAKI; SUZUKI YASUAKI
Applicant: SUMITOMO CHEMICAL CO
Classification:
- **International:** C08K7/14; C08L81/02
- **European:**
Application number: JP19830026813 19830218
Priority number(s): JP19830026813 19830218

Report a data error here

Abstract of JP59152953

PURPOSE:The titled composition that is obtained by adding an olefin copolymer composed of an alpha-olefin and a glycidyl ester of an alpha,beta-unsaturated carboxylic acid and glass fibers, thus showing high impact strength, toughness and heat resistance. **CONSTITUTION:**The objective composition is obtained by combining (A) 20-90wt% of polyarylene sulfide with (B) 5-70wt% of fiber glass and (C) 5-50wt% of an olefin copolymer composed of an alpha-olefin and a glycidyl ester of an alpha,beta-unsaturated acid. As the component C, is preferably a copolymer from ethylene and glycidyl methacrylate. The glass fiber is 0.1-10mm. long and treated with an aminosilane beforehand.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—152953

⑪ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号
 C 08 L 81/02 7342—4 J
 // C 08 K 7/14 6681—4 J
 (C 08 L 81/02 7142—4 J
 33/04)

⑬ 公開 昭和59年(1984)8月31日

発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物

高槻市塚原 2 丁目 40 番地住友化学工業株式会社内

⑮ 特 願 昭58—26813

⑯ 発 明 者 鈴木靖朗

⑰ 出 願 昭58(1983)2月18日

高槻市塚原 2 丁目 40 番地住友化学工業株式会社内

⑱ 発 明 者 妻藤照夫

⑰ 出 願 人 住友化学工業株式会社

高槻市塚原 2 丁目 40 番地住友化学工業株式会社内

大阪市東区北浜 5 丁目 15 番地

⑲ 発 明 者 浅井邦明

⑳ 代 理 人 弁理士 諸石光熙 外 1 名

明 細 書

1. 発明の名称

ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(A) ポリアリーレンサルファイド 50 ～ 99.5 wt% および

(B) α -オレフィンと α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルからなるオレフィン系共重合体 50 ～ 0.5 wt% からなることを特徴とするポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。

8. 発明の詳細な説明

本発明は、衝撃特性の改良されたポリアリーレンサルファイド樹脂組成物に関する。

ポリフェニレンサルファイドなどに代表されるポリアリーレンサルファイド樹脂は耐熱性、難燃性、耐薬品性などのすぐれたエンジニアリングプラスチックとして、近年とくに電気部品や自動車部品などの用途において注目され需要を伸ばしている。

しかし、該樹脂は、延性に乏しく、脆弱であ

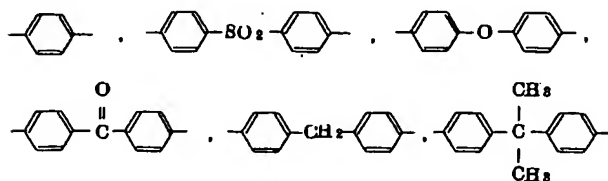
るといった重大な欠点を有している。該樹脂にガラス繊維や炭素繊維等の繊維状強化材を配合することにより、強度、剛性、韌性、耐熱性、寸法安定性等のエンジニアリングプラスチックとして要求される性能が大巾に改善されることが知られている。しかしながら、該繊維状の強化材の配合によってもなお、ポリアセタール、変性ppo、ポリサルホン、ポリエーテルサルホンなど他のエンジニアリングプラスチックに比べて脆弱であり、すぐれた性質を有するにもかかわらず多くの用途への適用が制限されている。

本発明者は上記の状況に鑑み、鋭意研究した結果、ポリアリーレンサルファイドに α -オレフィンと α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルからなるオレフィン系共重合体を配合することにより、上記欠点を改良することができることを見出し、本発明に達した。

本発明は、(A)ポリアリーレンサルファイド 50 ～ 99.5 wt% および (B) α -オレフィンと α 、

β -不飽和酸のグリシジルエステルからなるオレフィン系共重合体50～0.5wt%からなることを特徴とするポリアリーレンサルファイド樹脂組成物である。

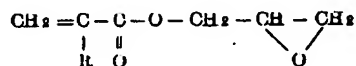
本発明で用いるポリアリーレンサルファイドは、一般式 $(\text{Ar}-\text{S})_n$ で表わされる重合体である。ここで $-\text{Ar}-$ は、たとえば



などの少なくとも1つの炭素6員環を含む2価の芳香族残基であり、さらに各芳香環に、F、Cl、Br、CH₃などの置換基が導入されることもある。

特に典型的なポリアリーレンサルファイド(以下PPSと略称する)は一般式 $(\text{Ar}-\text{S})_n$ で表わされるポリフェニレンサルファイドであり、これは米国フィリップスペトロリアム社

(8)



(式中、Rは水素原子または低級アルキル基である。)

で示される化合物であり、具体的にはアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジルなどであり、メタクリル酸グリシジルがより好ましい。 α 、 β -不飽和のグリシジルエステルの共重合率は1～50モル%の範囲が適当である。さらに、40モル%以下であれば上記のモノマーと共重合可能である他の不飽和モノマー、すなわちビニルエーテル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル酸；メチル、エチル、プロピルなどのアクリル酸およびメタクリル酸のエステル類；アクリロニトリル、スチレン、一酸化炭素などを1種以上共重合せしめてもよい。

これらオレフィン系共重合体をPPSへ配合する量は、PPSと該オレフィン系共重合体の合計量に対して(A)PPS 50～99.5 wt%、(B)該オレ

(5)

より、「ライトン」の商標で一般に市販されている。その製造方法は米国特許第3,854,129号明細書およびそれに対応する特公昭45-3868号公報に開示されており、N-メチルピロリドン溶媒中160～250℃、加圧条件下にパラジクロロベンゼン(C₆H₄)と硫化ソーダ(Na₂S・H₂O)を反応させることにより製造することができる。また、特公昭52-12240号公報、特公昭53-25588号公報および特公昭53-25589号公報に開示されているように酢酸リチウムまたは塩化リチウムなどの融媒を併用するとさらに高重合度化したPPSを製造することもできる。

本発明で用いる α -オレフィンと α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルからなるオレフィン系共重合体における α -オレフィンとはエチレン、プロピレン、ブテン-1などであり、エチレンがより好ましい。また α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルとは、一般式

(4)

フィン系共重合体50～0.5wt%が適当であり、PPSが99.5wt%を越え、該オレフィン系共重合体が0.5wt%未満の場合には、目的とする脆弱さを改良する効果が不十分で、またPPSが50wt%未満、該オレフィン系共重合体が50wt%を越えた場合には、PPSの特徴である剛性と耐熱性の低下が著しく、好ましくない。

本発明の組成物の配合手段は特に限定されない。PPS、該オレフィン系共重合体を各々別々に熔融混合機に供給することが可能であり、またあらかじめこれら原料類を乳鉢、ヘンシェルミキサー、ボールミル、リボンブレンダーなどを利用して予備混合してから熔融混合機に供給することもできる。

なお、本発明組成物に対して、本発明の目的をそこなわない範囲で、酸化防止剤および熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、離型剤、染料、顔料などの着色剤、難燃剤、難燃助剤、帯電防止剤、結晶化促進剤などの通常の添加剤を1種以上添加することができる。

(6)

また、少量の他の熱可塑性樹脂（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、変性ポリフェニレンオキサイド、など）、熱硬化性樹脂（例えばフェノール樹脂、エポキシ樹脂など）を1種以上添加することができる。

さらに、ガラス繊維、カーボン繊維、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維、アスベスト繊維、金属繊維などの補強剤、クレー、マイカ、シリカ、グラファイト、ガラスビーズ、アルミナ、炭酸カルシウムなどの充填剤を配合することも可能である。特に、ガラス繊維、またはカーボン繊維はその充填による剛性度の向上、耐熱性の向上効果が顕著であり、より有用な組成物を提供するため、全組成物に対して10～60 wt%の範囲で充填することが好ましい。該繊維は直径5～15 μ で長さ8～8mmの単繊維を数百～数千本集束したチョップドストランドやチョップドファイバーもしくは長繊維であるロービングを用い、最終組成物中に平均繊維長が0.15～

(7)

に従って測定した。いずれもすぐれた値が得られている。

比較例1～2

実施例1～8に用いたPPSとエチレンーグリシジルメタクリレート共重合体を第1表に示した割合で混合し、実施例1～8と同様の加工を行い物性を測定した。

実施例に比較して、著しく劣っている。

第 1 表

	仕込組成(wt%)		機 械 的 性 質		熱的性質
	PPS	エチレン共重合体	アイゾット衝撃強度、ノッチ付 (Kg \cdot cm/cm)	曲げ弾性率 (Kg/cm ²)	熱変形温度 18.6Kg/cm ² ($^{\circ}$ C)
実施例1	90	10	6	85,000	126
" 2	75	25	8	82,000	120
" 8	60	40	9	28,000	112
比較例1	100	0	2	89,000	185
" 2	45	55	10	18,000	70

(9)

0.5mmの範囲となるよう均一に分散させることが好ましい。

以下、実施例により本発明を説明するが、これらは単なる例示であり、本発明はこれに限定されることはない。

実施例1～8

ポリフェニレンサルファイド（フィリップスペトロリウム社製、 ϕ ライトン ϕ PPS P-4）とエチレンーグリシジルメタクリレート共重合体（住友化学工業製、ボンドファースト[®]E）を第1表に示した組成で混合し、一軸押出機（田辺プラスチック製VB-80-28）により、280 $^{\circ}$ Cの温度で熔融混練した後、ストランドを水冷、切断してペレットを得た。

得られたペレットを射出成形（住友ーネスタール47/28射出成形機、シリンダー温度810 $^{\circ}$ C、金型温度180 $^{\circ}$ C）し、アイゾット衝撃試験片、曲げ試験片、熱変形温度測定用試験片を得た。

それぞれASTM D-256、D-790、D-648

(8)

実施例4～5

ポリフェニレンサルファイド（フィリップスペトロリウム社製 ϕ ライトン ϕ PPS P-6）とエチレンーグリシジルメタクリレートー酢酸ビニル共重合体（住友化学工業製、ボンドファースト[®]2B）およびガラス繊維（旭ファイバーグラス社製CB08-MA497、長さ8mmのチョップドストランド）を第2表に示した組成で混合し、二軸押出機（池貝鉄工製PCM-80）により、290 $^{\circ}$ Cの温度で熔融混練した後、ストランドを水冷、切断してペレットを得た。

得られたペレットを射出成形（住友ーネスタール47/28射出成形機、シリンダー温度820 $^{\circ}$ C、金型温度180 $^{\circ}$ C）し、アイゾット衝撃試験片、曲げ試験片、熱変形温度測定用試験片を得た。それぞれASTM D-256、D-790、D-648に従って測定した。いずれも高い値が得られている。

(10)

比較例 8

実施例 4～5 に用いた PPS とガラス繊維を
第 2 表に示した割合で混合し、実施例 4～5
と同様の加工を行い、物性を測定した。

実施例に比較して、著しく劣っている。

第 2 表

	仕込み組成 (wt%)			機 械 的 性 質		熱的性質
	PPS	エチレン 共重合体	ガラス 繊維	アイゾット衝撃 強度、ノッチ付 (Kg·cm/cm)	曲げ弾性率 (Kg/cm ²)	熱変形温度 18.6Kg/cm ² (°C)
実施例 4	54	6	40	8	185,000	>260
“ 5	48	12	40	10	180,000	>260
比較例 8	60	0	40	5	140,000	>260

(注) 実施例 4 : $\frac{PPS}{PPS+BF} \times 100 = 90 \text{ (wt\%)}$

$\frac{BF}{PPS+BF} \times 100 = 10 \text{ (wt\%)}$

実施例 5 : $\frac{PPS}{PPS+BF} \times 100 = 80 \text{ (wt\%)}$

$\frac{BF}{PPS+BF} \times 100 = 20 \text{ (wt\%)}$

BF はエチレン共重合体 (ボンドファースト[®]) を示す。

(1 1 完)

訂 正 明 細 書

1. 発明の名称

ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(A) ポリアリーレンサルファイド 20～90 wt%、

(B) ガラス繊維 5～70 wt% および

(C) α-オレフィンと α, β-不飽和酸のグリシジルエステルからなるオレフィン系共重合体 5～50 wt% からなることを特徴とするポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。

8. 発明の詳細な説明

本発明は、衝撃特性の改良されたポリアリーレンサルファイド樹脂組成物に関する。

ポリフェニレンサルファイドなどに代表されるポリアリーレンサルファイド樹脂は耐熱性、難燃性、耐薬品性などのすぐれたエンジニアリングプラスチックとして、近年とくに電気部品や自動車部品などの用途において注目され需要を伸ばしている。

しかし、該樹脂は、延性に乏しく、脆弱であ

(1)

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和 58 年 6 月 6 日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿



1. 事件の表示

昭和 58 年 特許願第 26818 号

2. 発明の名称

ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物

8. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市東区北浜 5 丁目 15 番地

名 称 (209) 住友化学工業株式会社

代表者 土 方 武

4. 代 理 人

住 所 大阪市東区北浜 5 丁目 15 番地

住友化学工業株式会社内

氏 名 弁理士 (8597) 諸 石 光 熙 (ほか 1 名)

TEL (06) 220-3404

5. 補正の対象

明細書全文

6. 補正の対象

別紙のとおり

以 上

るといった重大な欠点を有している。該樹脂にガラス繊維や炭素繊維等の繊維状強化材を配合することにより、強度、剛性、靱性、耐熱性、寸法安定性等のエンジニアリングプラスチックとして要求される性能が大巾に改善されることが知られている。しかしながら、該繊維状の強化材の配合によってもなお、ポリアセタール、変性 ppo、ポリサルホン、ポリエーテルサルホンなど他のエンジニアリングプラスチックに比べて脆弱であり、すぐれた性質を有するにもかかわらず多くの用途への適用が制限されている。

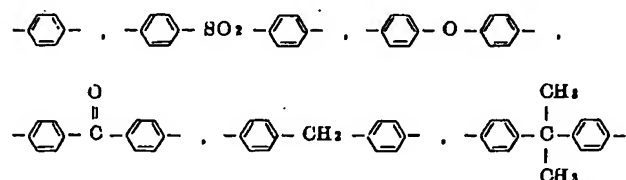
本発明者は上記の状況に鑑み、鋭意研究した結果、ポリアリーレンサルファイドにガラス繊維と α-オレフィンと α, β-不飽和酸のグリシジルエステルからなるオレフィン系共重合体を配合することにより、上記欠点を改良し、高い衝撃強度と剛性、耐熱性を有する組成物が得られることを見出し、本発明に達した。

本発明は、(A) ポリアリーレンサルファイド

(2)

20～90 wt%、(B)ガラス繊維5～70 wt%および(C)α-オレフィンとα、β-不飽和酸のグリシジルエステルからなるオレフィン系共重合体5～50 wt%からなることを特徴とするポリアリーレンサルファイド樹脂組成物である。

本発明で用いるポリアリーレンサルファイドは、一般式 $\left(\text{Ar}-\text{S}\right)_n$ で表わされる重合体である。ここで $-\text{Ar}-$ は、たとえば

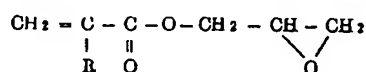


などの少なくとも1つの炭素6員環を含む2価の芳香族残基であり、さらに各芳香環に、F、Cl、Br、CH₃などの置換基が導入されることもある。

特に典型的なポリアリーレンサルファイド(以下PPSと略称する)は一般式 $\left(\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{S} \right)_n$ で表わされるポリフェニレンサルファイドである(8)

いるEガラスが強化効果が高いため好ましい。繊維長は0.1～10mmのものが好ましいが、通常樹脂充填用として使用されている8mmや6mm程度の長さを有するチョップドストランドや長繊維であるロービングが用いられる。該ガラス繊維は、無処理でも使用し得るが、ポリアリーレンサルファイドとの親和性をもたせるために、アミノシラン、エポキシシラン等のシランカップリング剤や、クロム系カップリング剤および該繊維の集束を目的としたプラスチック系の集束剤などその他目的に応じた処理を施したものが使用される。

本発明で用いるα-オレフィンとα、β-不飽和酸のグリシジルエステルからなるオレフィン系共重合体におけるα-オレフィンとはエチレン、プロピレン、ブテン-1などであり、エチレンがより好ましい。またα、β-不飽和酸のグリシジルエステルとは、一般式



(5)

り、これは米国フィリップスペトロリアム社より、「ライトン」の商標で一般に市販されている。その製造方法は米国特許第8,854,129号明細書およびそれに対応する特公昭45-8868号公報に開示されており、N-メチルピロリドン溶媒中160～250℃、加圧条件下にパラジクロロベンゼン($\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$)と硫化ソーダ($\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$)を反応させることにより製造することができる。また、特公昭52-12240号公報、特公昭58-25588号公報および特公昭58-25589号公報に開示されているように酢酸リチウムまたは塩化リチウムなどの触媒を併用するとさらに高重合度化したPPSを製造することもできる。

本発明で使用するガラス繊維は、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O などの酸化物を成分とした無機ガラスから得られ、その目的に応じて無アルカリガラス(Eガラス)、含アルカリガラス(Cガラス、Aガラス)などが使用されるが、樹脂強化用として一般に用いられて(4)

(式中、Rは水素原子または低級アルキル基である。)

で示される化合物であり、具体的にはアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジルなどであり、メタクリル酸グリシジルがより好ましい。α、β-不飽和のグリシジルエステルの共重合量は1～50モル%の範囲が適当である。さらに、40モル%以下であれば上記のモノマーと共重合可能である他の不飽和モノマー、すなわちビニルエーテル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル酸；メチル、エチル、プロピルなどのアクリル酸およびメタクリル酸のエステル類；アクリロニトリル、スチレン、一酸化炭素などを1種以上共重合せしめてもよい。

これらガラス繊維とオレフィン系共重合体をPPSへ配合する量は、PPSとガラス繊維と該オレフィン系共重合体の合計量に対して(A)PPS20～90 wt%、(B)ガラス繊維5～70 wt%、(C)該オレフィン系共重合体5～50 wt%、(B)と

(6)

(C)の合計量としては全樹脂組成物中の $\frac{1}{2}$ 10 ~ 80 wt%が適当であり、PPBが90 wt%を越え、ガラス繊維と該オレフィン系共重合体の合計量が10 wt%未満の場合には、目的とする脆弱さと剛性を改良する効果が不十分で、またPPBが20 wt%未満で、該オレフィン系共重合体が50 wt%を越えた場合には、PPBの特徴である剛性と耐熱性の低下が著しく、好ましくない。

またPPBが20 ~ 90 wt%であっても、ガラス繊維の量が70 wt%を越えると、PPBとガラス繊維のかさ密度が著しく異なるなどのため、混合が不十分となり、コンパウンド化の工程が困難になり、均一な組成物が得られない。ガラス繊維の量が5 wt%未満であれば剛性改良効果が不十分であり、逆に該オレフィン系共重合体の量が5 wt%未満であれば脆弱さ改良効果が不十分でない。

本発明の組成物の配合手段は特に限定されない。PPB、ガラス繊維、該オレフィン系共重合

(7)

体を各々別々に熔融混合機に供給することが可能であり、またあらかじめこれら原料類を乳鉢、ヘンシェルミキサー、ボールミル、リボンブレンダーなどを利用して予備混合してから熔融混合機に供給することもできる。

なお、本発明組成物に対して、本発明の目的をそこなわない範囲で、酸化防止剤および熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、離型剤、染料、顔料などの着色剤、難燃剤、難燃助剤、帯電防止剤、結晶化促進剤などの通常の添加剤を1種以上添加することができる。

また、カーボン繊維、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維、アスベスト繊維、金属繊維などの補強剤、クレー、マイカ、シリカ、グラファイト、ガラスビーズ、アルミナ、炭酸カルシウムなどの充填剤を配合することも可能である。

以下、実施例により本発明を説明するが、これらは単なる例示であり、本発明はこれに限定されることはない。

(8)

実施例1~8

ポリフェニレンサルファイド(フィリップスベトロリアム社製、 ϕ ライトン・PPB MB-08)とガラス繊維(旭ファイバーグラス社製CB08-MA497、長さ8mmのチョップドストランド)およびエチレン・グリシジルメタクリレート共重合体(住友化学工業製、ボンドファースト[®]B)を第1表に示した組成で混合し、一軸押出機(田辺プラスチック製VB-80-28)により、290℃の温度で熔融混練した後、ストランドを水冷、切断してペレットを得た。

得られたペレットを射出成形(住友・ネスタール47/28射出成形機、シリンダー温度820℃、金型温度180℃)し、アイゾット衝撃試験片、曲げ試験片、熱変形温度測定用試験片を得た。

それぞれASTM D-256、D-790、D-648に従って測定した。いずれもすぐれた値が得られている。

(9)

比較例1~5

実施例1~8に用いたPPB、ガラス繊維とエチレン・グリシジルメタクリレート共重合体を第1表に示した割合で混合し、実施例1~8と同様の加工を行い物性を測定した。

実施例に比較して、著しく劣っている。

第 1 表

	仕込み組成(wt%)			機 械 的 性 質		熱的性質
	PPB	エチレン共重合体	ガラス繊維	アイゾット衝撃強度、ノッチ付 (kg・cm/cm)	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	熱変形温度186℃ (℃)
実施例1	30	10	60	10	185,000	>260
2	50	40	10	18	70,000	185
8	80	10	10	18	80,000	200
比較例1	10	10	80	成 形 困 難		
2	10	60	80	18	40,000	120
8	87	3	60	5	190,000	>260
4	57	40	8	12	80,000	140
5	95	8	2	5	85,000	185

(10)

実施例 4 ～ 5

ポリフェニレンサルファイド（フィリップスベトロリアム社製・ライトン・PPS P-6）とエチレン-グリシジルメタクリレート-酢酸ビニル共重合体（住友化学工業製、ボンドファースト[®]2B）およびガラス繊維（旭ファイバーグラス社製CS08-MA497、長さ8mmのチップドストランド）を第2表に示した組成で混合し、二軸押出機（油見鉄工製PCM-80）により、290℃の温度で熔融混練した後、ストランドを水冷、切断してペレットを得た。

得られたペレットを射出成形（住友-ネスタール47/28射出成形機、シリンダー温度820℃、金型温度180℃）し、アイゾット衝撃試験片、曲げ試験片、熱変形温度測定用試験片を得た。それぞれASTM D-256、D-790、D-648に従って測定した。いずれも高い値が得られている。

比較例 6

実施例4～5に用いたPPSとガラス繊維を第2表に示した割合で混合し、実施例4～5と同様の加工を行い、物性を測定した。

実施例に比較して、著しく劣っている。

第 2 表

	仕込み組成 (wt%)			機 械 的 性 質		熱 的 性 質
	PPS	エチレン 共重合体	ガラス 繊 維	アイゾット 衝撃強度、 ノッチ付 (kg・m/m)	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	熱変形温 度18.6℃ (℃)
実施例4	54	6	40	8	185,000	> 260
“ 5	48	12	40	10	180,000	> 260
比較例6	60	0	40	5	140,000	> 260

(1 1)

(1 2 完)